

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10029803 A**

(43) Date of publication of application: **03.02.98**

(51) Int. Cl

C01B 3/58

B01J 23/46

H01M 8/06

H01M 8/10

(21) Application number: **08202804**

(22) Date of filing: **15.07.96**

(71) Applicant: **ASAHI CHEM IND CO LTD
NOGUCHI KENKYUSHO**

(72) Inventor: **FUKUOKA YOHEI
TOMOKUNI KEIZO
NAKAJIMA HITOSHI**

**(54) PURIFYING METHOD OF HYDROGEN FOR
FUEL CELL**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To effectively remove carbon monoxide and to enable the high efficiency operation of a high molecular electrolyte type fuel cell by using ruthenium metal containing substantially no halogen as a catalyst for removing carbon monoxide contained in a gaseous hydrogen produced by a reforming reaction of an organic compound.

SOLUTION: At the time of adding a gas containing gaseous oxygen into the gaseous hydrogen produced by the reforming reaction of the organic compound and containing carbon monoxide to make a gaseous mixture and allowing the gaseous mixture to contact with the oxidation reaction catalyst of carbon monoxide, a catalyst consisting essentially of ruthenium metal containing substantially no halogen is used as the catalyst. The catalyst is preferably the one produced by using a

halogen-containing ruthenium compound and removing halogen at the time of preparing the catalyst. For example, halogen is removed by treating with an alkali. The catalyst is preferably treated previously with the gas consisting essentially of hydrogen and after that, used for the oxidation reaction without being in contact with the air.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

US 6,190,430

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-29803

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月3日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 3/58			C 0 1 B 3/58	
B 0 1 J 23/46	3 0 1		B 0 1 J 23/46	3 0 1 M
H 0 1 M 8/06			H 0 1 M 8/06	G
8/10			8/10	

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-202804

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月15日

(71) 出願人 000000033
旭化成工業株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(71) 出願人 000173924
財団法人野口研究所
東京都板橋区加賀1-8-1

(72) 発明者 福岡 陽平
東京都千代田区有楽町1丁目1番2号 旭
化成工業株式会社内

(72) 発明者 友国 敬三
東京都千代田区有楽町1丁目1番2号 旭
化成工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 清水 猛 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用水素の精製法

(57) 【要約】

【課題】 低温作動型燃料電池の電極触媒毒である一酸化炭素を含有する水素を、酸素を含むガスと共に酸化反応触媒に接触させ一酸化炭素を低温条件下で除去し得る高活性触媒を提供する。

【解決手段】 実質的にハロゲンを含有しないルテニウム触媒を、予め、水素を主成分とするガス中で前処理し、空気に触れることなく一酸化炭素の酸化反応に供する。

【効果】 一酸化炭素を含む水素ガス中の一酸化炭素濃度を低減することにより燃料電池の高効率運転を可能にする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機化合物の改質反応によって製造した一酸化炭素を含む水素ガス中に、酸素を含むガスを添加して混合ガスとし、該混合ガスを一酸化炭素の酸化反応触媒に接触させるに際し、該触媒として実質的にハロゲンを含むルテニウム金属を主成分とする触媒を用いることを特徴とする燃料電池用水素の精製法。

【請求項 2】 一酸化炭素の酸化反応触媒がハロゲンを含むルテニウム化合物を用い、触媒を調製する段階でハロゲンを取り除いた触媒であることを特徴とする請求項 1 記載の精製法。

【請求項 3】 一酸化炭素の酸化反応触媒がハロゲンを含むルテニウム化合物を用い、触媒を調製する段階でアルカリ剤処理でハロゲンを取り除いた触媒であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の精製法。

【請求項 4】 一酸化炭素の酸化反応触媒を、水素を主成分とするガス中で予め前処理し、空気に接触させることなく該酸化反応に用いることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の精製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は低温で作動する低温燃料電池用水素の精製方法に関し、特に、高分子電解質型燃料電池（以下「PEFC」と称す。）用の水素の精製法に関する。特に、有機化合物の改質法により製造した水素中に含まれている一酸化炭素は低温作動の燃料電池の電極触媒である白金に対して顕著な触媒毒作用を呈する。本発明は該水素中の一酸化炭素を高活性酸化反応触媒を用い酸化除去し、燃料電池を低温においても効果的に作動させる技術に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 現在、広範な地域において水素を商業的に得るためには、有機化合物、例えば、メタン、プロパンなどの炭化水素、メタノールなどのアルコール類等の改質、特に水蒸気改質により製造する方法が優れていて好ましくは用いられている。しかし、実用的な運転条件下で水蒸気改質により得られる水素中には一酸化炭素が数パーセント程度含まれている。一酸化炭素はさらに、水蒸気との変成反応、いわゆるシフト反応により水素と二酸化炭素に転換することが論理的には可能であるが、平衡ならびに触媒活性の両面からその低減には限界があり、条件を整えても、一酸化炭素 1%程度が実用的限界である。

【0003】 他方、燃料電池の燃料として使用する場合、特に PEFC を効果的に運転する場合には一酸化炭素濃度を数 ppm 以下に低減することが要請されている。PEFC は一酸化炭素を含まない水素を燃料として使用すれば、室温から稼働することが可能であり、極めて有効な燃料電池である。しかし、一酸化炭素の触媒毒作用は低温になればなるほど毒作用が顕著となり、少量

でも一酸化炭素を含む場合は、低温での作動が出来ない。電極触媒に白金-ルテニウム合金を用いて耐一酸化炭素性を付与する方法が報告されているが、充分な耐一酸化炭素性を発揮し、一酸化炭素の触媒毒作用が発現しない範囲は 100℃以上の高温に限られる。

【0004】 燃料電池に供給する水素ガスに酸素を 6~13% 加えることにより、燃料電池より発生する電力の電圧の低下を発現することなく運転ができることが示唆されている。しかし、このような大量の酸素を加えると、ガス爆発の危険があり、かつ、水素の電極での非電気化学的酸化も顕著となり、水素の大きな損失を招き、さらに、電極面での大きな温度分布が発生し、発生電圧の顕著な低下をもたらす。一酸化炭素の濃度が 100 ppm 以下であれば、電極への供給水素中への酸素の添加量は 0.4% 程度で可との報告があるが、あらかじめ、一酸化炭素の濃度 100 ppm までの低減する為の工程の併設が必要であり、装置全体が複雑になるばかりでなく、この場合でも、電極での非電解酸化の共存は電極面の温度分布の拡大を招き、燃料電池電圧の低下をもたらす。

【0005】 燃料電池に供給する水素に酸素含有ガスを添加し、予め、酸化反応触媒に接触させ、水素中の一酸化炭素を酸化除去する方法が検討されている。この方法は複雑な操作をおこなう燃料電池への負荷がなく、有効な酸化反応触媒があれば優れた方法になる。トヨタ自動車（株）の報告（第 2 回燃料電池シンポジウム講演予稿集 235 頁、1995 年）によれば、反応温度 100℃でルテニウム触媒による酸化除去により、一酸化炭素濃度が 0 ppm まで低減されるとある。ただし、この値は一酸化炭素の検知限界濃度 20 ppm の分析装置による分析結果である。また、より低温である 80℃での反応結果では一酸化炭素が 150 ppm 残存することが報告されており、低温での酸化反応触媒の活性が不十分であることがわかる。

【0006】 白金やパラジウム等の貴金属触媒を調製するとき、ハロゲン化物もしくはハロゲンを含有する化合物を原料として用いることが多い。ハロゲン含有化合物は水に溶けやすく担持が容易である等の他、最も重要なことは、この原料を用いること微分散された担持触媒が容易に得られることである。この貴金属の分散状態が触媒の性能と関係することが多く、より貴金属の分散された触媒が望まれている。通常、触媒に含有するハロゲンを除きたい時は、触媒の高温還元処理、もしくは酸化処理が行われる。また、酸化反応にこれらの触媒が用いられる場合は、少量のハロゲンを包含したまま使用し、酸化反応の進行とともに、反応系中で酸化除去される。このように、酸化反応で含有ハロゲンが問題となる例は少ない。

【0007】 一方、ルテニウム触媒の場合、その工業化例は少なく、ベンゼンの部分水素化によるシクロヘキセ

ンの合成、アンモニアの合成などがあるのみであり、酸化反応の実用化例はない。

【0008】一方、ルテニウム触媒とその触媒中に含まれるハロゲンの関係が検討されている。大平他の報告（日本化学会第50回春期年回、1X26、1X27（1985））によれば、塩化ルテニウムを原料とし、シリカ及びアルミナを担体として調整された触媒を用い、水素還元温度と残存塩素関係及びその触媒への水素もしくは一酸化炭素の吸着量の検討がなされている。その結果によれば、触媒の水素還元温度を上げても触媒中に塩素が残留していること、塩素の残留量が減少すると水素及び一酸化炭素の吸着量が増加することが報告されている。しかし、残留塩素が水素中の一酸化炭素の酸化除去反応にどのような影響を与えるかについての記載は全くない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】水素中に含まれる一酸化炭素が燃料電池の出力電圧を下げてしまうので、PEFCの高効率運転のためには一酸化炭素の徹底的な削減が要請される。PEFCの大きな特徴である低温での運転においては、特に削減が要請される。この為、一酸化炭素の酸化反応触媒の低温での高活性、高選択性が要求される。特に100℃以下、さらには80℃以下での活性が要求される。また、いろいろな運転条件を考えた場合、室温での活性も重要な問題となる。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的達成のため、鋭意検討を重ねた結果、有機化合物の水蒸気改質反応によって製造した一酸化炭素を含む水素ガス中に、酸素を含むガスを添加して混合ガスとし、該混合ガスを一酸化炭素の酸化反応触媒に接触させるに際し、該触媒として実質的にハロゲン含有しないルテニウム金属を主成分とする触媒を用いることにより一酸化炭素を効果的に除去し得ることを見出し本発明を完成するに至った。

【0011】即ち、本発明は、有機化合物の水蒸気改質反応によって製造した一酸化炭素を含む水素ガス中に、酸素を含むガスを添加して混合ガスとし、該混合ガスを一酸化炭素の酸化反応触媒に接触させるに際し、該触媒として実質的にハロゲン含有しないルテニウム金属を主成分とする触媒を用いる燃料電池用水素の精製法である。本発明に使用される触媒はハロゲンの含有量が500ppm以下であり、好ましくは200ppm以下、さらに好ましくは100ppm以下である。また、該触媒を水素を主成分とするガス中で予め前処理し、その後も空気に接触させることなく該反応に用いることは極めて有効である。

【0012】本発明の精製法を用いることにより、有機化合物の改質反応によって製造される一酸化炭素を含む水素ガス中の一酸化炭素を、室温から選択的に酸化除去

することができ、本発明の目的であるPEFCの高効率運転、特にその特徴である低温での運転が可能となる。

【0013】ルテニウム化合物としては種々の化合物が知られている。しかし、本発明の触媒の調製に使用する場合には、入手が容易で安価な化合物としてハロゲン化ルテニウムが挙げられる。特に塩化ルテニウムは好ましい。また、これらハロゲン化物より調製されたハロゲンを含有する錯体も使用される。

【0014】本発明に用いられる触媒は担体に担持した担持触媒として用いられるのが好ましい。担体としては通常担体として用いられるものであればよく、例えば、アルミナ、シリカアルミナ、シリカゲル、モレキュラシーブ3A、ZSM-5、ゼオライト-X、ゼオライト-Y、ゼオライト-ベータに代表されるゼオライト、MCM-41に代表されるメソポーラスゼオライト、ジルコニア、チタニア、希土類の酸化物、カルシウム、マグネシウム、亜鉛の酸化物に代表される塩基性酸化物、活性炭等が有効なものとして挙げられる。形状は如何なるものでもよいが、球状、柱状等の粒状として用いられ、また、ハニカム等に代表される成型物として用いられるのも効果がある。

【0015】これらの担体に担持する方法はいろいろな方法で調製される。例えば、共沈法等の沈殿法、ゾルゲル法、イオン交換法、含浸法等が有効である。上記の方法により、調製された触媒は還元剤により、ルテニウムが金属に還元される。還元剤としては水素が有効である。ホルマリン、ヒドラジン等の有機化合物による還元も有効である。還元操作が気相で行われることは有効である。また、水溶液中などの液相で行われるのも有効である。還元温度はルテニウム化合物が金属となればよく、しかし、あまり高温ではルテニウムのシンタリングが起こり好ましくない。その温度はその触媒の調製法によっても異なるが、通常室温から700℃ぐらいが用いられる。好ましくは室温から500℃で行われる。

【0016】通常酸化反応では酸化剤により、触媒表面のハロゲンは容易に脱離する。したがって、酸化反応の進行する反応系中、しかも初期段階で脱離し、特別な操作をすることなしに除去することが出来る。このため、酸化反応においてハロゲンが問題となることは少ない。しかし、本反応ではハロゲンを含有する触媒を使用した場合には、一酸化炭素の酸化除去が困難である他、反応系中でのハロゲンの脱離はみられず、触媒上のハロゲンは無くならない。本発明の特徴である実質的にハロゲンを含有しない触媒を用いるためには、予め、触媒を調製する段階でルテニウム原料に用いたハロゲンを取り除く必要がある。触媒上のハロゲンを取り除く方法としては、いくつかの方法がある。通常用いられる方法として、水素による還元除去がある。しかし、ハロゲンを完全に取り除くためには、高温の操作が必要であり、本反応で用いられるルテニウムのシンタリングを招き、この

操作だけでハロゲンを除去することは好ましくない。また、酸素含有ガスでの酸化による方法も多く行われている。この方法も、ルテニウム触媒の場合はシンタリングが起こり易く、ルテニウムの粒径が増加する。本発明ではアルカリ剤によるハロゲンの除去方法が好ましい。このハロゲンの除去操作は触媒にルテニウムを担持後、もしくは水素等により還元した後に行うのが好ましい。また、調製法によっては、沈殿の操作中等の液相での取扱中に行われる。水中還元中に行われるのも好ましい。これらの除去操作が水溶液中でおこなわれるのは好ましい。使用されるアルカリ剤としてはハロゲンを除去できるものであればよく、例えば、リチウム等のアルカリ金属、マグネシウム等のアルカリ土類金属の酸化物もしくは水酸化物、アンモニア、アミン類等の有機塩基、塩基型イオン交換樹脂等が挙げられる。上記のハロゲン除去処理の操作を行った触媒が本発明に供される。

【0017】一方、通常工業的に用いられる担体、例えば、アルミナ中には塩素が十から数十ppm含まれ、場合によってはもっと多く含まれている。上記の操作では、この担体中の塩素は除去されないが、本反応にはこれらの担体中のハロゲンは影響が無く、本発明の効果を損なうものではない。本発明に使用される触媒は実質的にハロゲンを含有しないものである。本発明に使用される触媒はハロゲンの含有量が500ppm以下であり、好ましくは200ppm以下、さらに好ましくは100ppm以下である。

【0018】本発明の触媒を水素を主成分とするガス中で予め前処理し、その後も空気に触れることなしに使用するのが好ましい。水素を主成分とするガスとしては、水素以外に二酸化炭素、水蒸気、窒素、メタノール、メタン等の炭化水素を含んでいても、水素の含量が50モル%以上であればよい。少量の一酸化炭素を含んでいてもよい。また、この前処理される段階での水素を主成分とするガス中には実質的に酸素を含まないのが好ましい。前処理温度は通常、室温以上600℃以下、好ましくは50℃以上400℃以下、さらに好ましくは70℃以上300℃以下で行なわれる。

【0019】本発明においては有機化合物の改質反応によって製造する一酸化炭素を含む水素ガスが使用される。ここで、有機化合物としては、例えば、メタノール、エタノール、メタン、エタン等が挙げられる。有機化合物の改質反応とは水蒸気ならびにあるいは酸素ガスによる部分酸化改質である。本発明の方法における水素を主成分とするガスには実質的に酸素を含まないのが好ましい。

【0020】

【発明の実施の形態】以下に実施例などを用いて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例などにより何ら限定されるものではない。

(製造例1) 日揮化学社製アルミナ担体25gに塩化ル

テニウム2.6gを含む水溶液80mlを加え、湯浴上で蒸発乾固した。このうち10gを0.05規定の重炭酸ナトリウム水溶液50mlに浸し、2時間かき混ぜながら放置後、濾別した。この操作をもう一度繰り返し行った後、洗浄液が中性を示すまで繰り返し水洗した。ついで、乾燥し、300℃で3時間水素気流中で処理した。窒素雰囲気下で室温まで冷却し、取り出した。この触媒を蛍光X線分析装置(リガク社製、RIX-3000)により元素分析をおこなった。その結果、クロルの含有量は25ppmであった。また、単体に用いたアルミナ中のクロルの含有量は14ppmであった。(この装置のクロルの検出限界は10ppmである)

【0021】(製造例2) 東ソー社製ゼオライト-Y担体25gに塩化ルテニウム2.6gを含む水溶液80mlを加え、湯浴上で蒸発乾固した。このうち10gを0.05規定の水酸化ナトリウム水溶液50mlに浸し、2時間かき混ぜながら放置した後、濾別した。この操作をもう一度繰り返し行った後、洗浄液が中性を示すまで繰り返し水洗した。ついで、乾燥し、400℃で1時間水素気流中で処理した。窒素雰囲気下で室温まで冷却し、取り出した。この触媒のクロル含有量は20ppmであった。

【0022】(製造例3) 日揮化学社製シリカゲル担体25gに塩化ルテニウム2.6gを含む水溶液80mlを加え、湯浴上で蒸発乾固した。このうち10gを0.05規定の水酸化ナトリウム水溶液50mlに浸し、2時間かき混ぜながら放置後、濾別した。この操作をもう一度繰り返し行った後、100gの水に入れ、オートクレーブ中、100kg/cm²の水素加圧下120℃で2時間水中還元処理をおこなった。取り出した触媒は濾別し、洗浄液が中性を示すまで繰り返し水洗した。この触媒のクロルの含有量は20ppmであった。

【0023】(製造例4) 日揮化学社製アルミナ担体25gに塩化ルテニウム2.6gを含む水溶液80mlを加え、湯浴上で蒸発乾固した。このうち10gを取り、400℃で3時間水素気流中で処理した。窒素雰囲気下で室温まで冷却し、取り出した。この触媒のクロル含有量は10,000ppmであった(この触媒の一部を比較例1に使用した)。このうち5gを0.05規定の重炭酸ナトリウム水溶液25mlに浸し、2時間かき混ぜながら放置後、濾別した。この操作をもう一度繰り返し行った後、洗浄液が中性を示すまで繰り返し水洗した。この操作の後、乾燥した。この触媒のクロル含有量は20ppmであった。

【0024】(製造例5) 水素気流中の処理を740℃で3時間行った以外は実施例4と同じ操作を行った。得られた触媒のクロル含有量は1,000ppmであった(この触媒の一部を比較例2に使用した)。さらに、実施例4と同じ操作を行い、触媒を得た。この触媒のクロル含有量は18ppmであった。

【0025】（製造例6）日揮化学社製シリカゲルを担体として用いた他は製造例4と同じ操作をおこなった。得られた触媒のクロル含有量は6,000ppmであった。さらに、製造例4と同じ操作を行い、触媒を得た。この触媒のクロル含有量は25ppmであった。

【0026】（実施例1）製造例1で調製した触媒0.9mlを一酸化炭素除去試験反応器に充填し、水素気流中70℃で1時間予め前処理した。水素気流中室温まで冷却した後、水素に変えて、水素：二酸化炭素：一酸化炭素：空気＝3：1：0.001：0.03の混合ガスを空間速度20,000ml/ml・触媒/hrで上記反応器に送った。反応器内で発熱がみられ、反応器の外壁の温度は23℃、触媒の温度は33℃まで上昇した。反応器出口ガス中の一酸化炭素を分析したところ検出できなかった。一酸化炭素の分析はPID（光イオン化検知器）ガスクロマトグラフ（日立製）を用いた。この分析装置の一酸化炭素の検出下限は0.5ppmであった。

【0027】（実施例2）製造例2で調整した触媒0.9mlを一酸化炭素除去試験反応器に充填し、水素気流中140℃で2時間予め前処理した。水素気流中70℃まで冷却した後、水素に変えて、水素：二酸化炭素：一酸化炭素：空気＝3：1：0.001：0.03の混合ガスを空間速度20,000ml/g触媒/hrで、さらに水を、水蒸気換算空間速度1,500ml/g触媒/hrで、加え、上記反応器に送った。反応器内で発熱がみられ、触媒の温度は82℃まで上昇した。反応器出口ガス中の一酸化炭素を分析したところ検出できなかった。

【0028】（実施例3）製造例3で調整した触媒を用いた以外は実施例2と同じ操作を行った。その結果、反応器出口ガス中の一酸化炭素濃度は1ppmであった。

（実施例4）製造例4で調整した触媒を用いた以外は実施例2と同じ操作を行った。その結果、反応器出口ガス中の一酸化炭素濃度は1ppmであった。

【0029】（実施例5）製造例5で調整した触媒を用いた以外は実施例2と同じ操作を行った。その結果、反応器出口ガス中の一酸化炭素濃度は1ppmであった。 *

*（実施例6）製造例6で調整した触媒を用いた以外は実施例1と同じ操作を行った。その結果、反応器出口ガス中の一酸化炭素濃度は1ppmであった。

【0030】（実施例7）製造例2で調整した触媒0.9mlを一酸化炭素除去試験反応器に充填し、水素：二酸化炭素：一酸化炭素＝3：1：0.001の混合ガスを空間速度20,000ml/g触媒/hr流通中、140℃で2時間予め前処理した。そのまま、70℃まで冷却した後、一酸化炭素の3倍量の空気を上記混合ガスに加え、さらに水蒸気を空間速度1,500ml/g触媒/hrで、加え、上記反応器に送った。反応器内で発熱がみられ、触媒の温度は81℃まで上昇した。反応器出口ガス中の一酸化炭素を分析したところ、出口ガス中の一酸化炭素濃度は2ppmであった。

【0031】（比較例1）製造例4で調整したクロルの含有した触媒0.9mlを一酸化炭素除去試験反応器に充填した以外は実施例2と全く同様の操作をおこなった。反応器内の発熱は少なく、触媒の温度は74℃であった。反応器出口ガス中の一酸化炭素を分析したところ、800ppmであった。このため、反応器を加熱し、触媒の温度が82℃になるように設定し、実験を続けた。このときの反応器出口ガス中の一酸化炭素を分析したところ、760ppmであった。また、反応終了後、この触媒中のクロル含有量を測定したところ10,000ppmであった。

【0032】（比較例2）製造例5で調整したクロルの含有した触媒0.9mlを一酸化炭素除去試験反応器に充填した以外は実施例1と全く同様の操作をおこなった。反応器内の発熱はほとんどなく、触媒の温度は25℃であった。反応器出口ガス中の一酸化炭素を分析したところ、780ppmであった。また、反応終了後、この触媒中のクロル含有量を測定したところ1,000ppmであった。

【0033】

【発明の効果】一酸化炭素を含む水素ガス中の一酸化炭素濃度を低減することにより燃料電池の高効率運転を可能にする。

フロントページの続き

(72)発明者 中嶋 斉

神奈川県横浜市旭区川島町2950-25